

| | |
|----------|--|
| 氏 名 | しろ ま じゅん 城 間 純 |
| 学位(専攻分野) | 博 士 (工 学) |
| 学位記番号 | 論工博第 3995 号 |
| 学位授与の日付 | 平成 20 年 3 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当 |
| 学位論文題目 | Studies on Local Reactions and Degradation Mechanisms of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (固体高分子型燃料電池内における局所反応と劣化に関する研究) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教授 小久見善八 教授 垣内 徳 教授 江口浩一 |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固体高分子型燃料電池 (PEFC) の効率低下と劣化に密接な関係のある電池内の反応分布に着目し、反応分布の要因とその測定、および反応分布の存在によってもたらされる劣化現象に関する研究をまとめたもので、序論および3部9章で構成されている。

序論では、PEFC に関して概説すると共に反応分布の存在、触媒層の劣化要因、およびそれらの間の関係について説明し、本研究の意義と目的を述べている。

第1部 (第1～3章) では、微視的な局所反応分布を支配する要因としての高分子電解質の性質を明らかにしている。

第1章では、触媒層内の電解質のモデルとして、高分子電解質の薄膜を作製し、界面に沿った方向でのプロトン伝導度およびその膜厚依存性を測定している。その結果、膜厚が薄くなるにつれて比伝導度が低下し、100nm以下ではバルク材料に比べて1桁以上伝導度が低いことを見いだした。さらに、薄膜ではイオン伝導の活性化エネルギーが高いことを明らかにし、伝導度の低下の要因として含水率の低下が関与している可能性を指摘している。

第2章では、電極触媒層内の電解質含有量が物質移動に与える影響について調べている。触媒活性を一定に保ちながら電解質含有量を変えて電極を作製し、発電特性を比較した結果、ガス拡散性の確保とプロトン伝導性の確保を両立させる観点から電解質含有量の最適値が存在し、実験で用いた3.5mg/cm²の炭素量を持つ触媒層の場合、最適な電解質含有量は0.7～1.0mg/cm²であることを実証した。

第3章では、触媒層の安定性の観点から、高分子電解質のメタノール水溶液中への溶解の度合いを調べている。メタノール濃度の高い溶媒に高分子電解質 Nafion[®] 117 を80℃で1週間浸漬すると、30%以上が溶出することが示された。溶媒からリキャストして作製した材料はさらに溶けやすく、室温であってもメタノール濃度が高いと大部分が溶出することを示した。一方、熱処理により耐溶解性が向上することを見いだし、160℃で1 min、あるいは120℃で1 h熱処理を行なったりキャスト膜では室温ではほぼ溶解しなくなることを示した。

第2部 (第4～7章) では、局所現象の観点から燃料電池劣化現象とそのメカニズムの解明を行なっている。

第4章では、劣化させた膜・電極接合体 (MEA) を TEM 観察することにより、劣化過程で触媒層の白金が溶出し、膜内で微粒子として析出していることを見いだしている。そのメカニズムを解明するため、供給ガスの種類と微粒子の析出形態の関係を調べ、アノードから膜内に拡散する水素により白金イオン種が還元される現象であることを明らかにし、膜内における「仮想的な開回路電位」の概念によって説明している。

第5章では、触媒担体のモデルとして、白金微粒子を担持した HOPG 基板を作製し、AFM, FE-SEM 観察により炭素腐食現象を調べた。劣化過程前後で同一地点の観察を行なうことにより *in situ* 観察に近い知見を得ることのできる「同一場所観察法」を考案し、これにより、白金粒子が炭素腐食を促進していることを実証した。

第6章では、第5章で開発された「同一場所観察法」を用いてモデル電極上の白金微粒子の安定性を調べている。粒子の

挙動を個別に追跡することにより、移動・凝集・消失が明らかになった。さらに、粒径分布変化を調べ、酸素で飽和した酸水溶液中1.0V、0.9Vで保持した劣化過程において白金粒子の数が減少することを示した。

第7章では、炭素材料の腐食速度の定量を行なっている。炭素粉末から成る電極を酸水溶液中で電位保持することにより生成するCO₂を測定することにより、1.0Vを越える電位では大きな速度で腐食すること、また、1.0V以下の電位保持においては、比較的多量の初期腐食にひきつづき微量ながら定常的な腐食状態に至るを見いだした。また、白金触媒、酸素雰囲気、保持電位の変化が腐食を促進する要因である事も示された。

第3部（第8、9章）では、巨視的な局所反応分布を明らかにするため分割セルを作製し、電流・温度・電位分布を測定している。

第8章では、電極を微小なセグメントに分割した「97分割セル」および流路に沿って分割した「4分割セル」の2種類の分割セルを作製し、測定技術を開発している。「97分割セル」を用いて、温度分布と電流分布の因果関係を示し、微視的なゆらぎの生成する可能性を指摘した。「4分割セル」を用いて上流から下流にいたる間の電流分布の変化を測定するとともに、複数の局所的な参照極を導入することによって電解質電位分布の測定を可能にし、電流分布の要因を解明するための情報を得る技術を確認した。また、この技術を確認する過程で「簡易参照電極ユニット」を開発している。

第9章では、第8章で確認された分割セル技術を応用し、ガス供給開始時の過渡状態における燃料電池内部の局所反応分布を測定し、その原因を解明している。アノードガスを酸素を含有する雰囲気から燃料に切り替える際にカソードが劣化すると想定されていた「逆電流メカニズム」を実証し、さらに、酸素を含まない不活性雰囲気からの過渡状態であっても同様のメカニズムが働きうることを示した。また、これらと対照的な過渡状態として、カソードガス切り替えに伴う過渡状態を調べたところ、アノード内で局所的に水素発生する状況が存在することを理論的・実験的に示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、固体高分子型燃料電池（PEFC）の効率低下と劣化に密接な関係のある電池内の反応分布に着目し、反応分布の要因、反応分布の測定、および反応分布の存在によってもたらされると考えられる劣化現象に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 薄膜状の高分子電解質中でのプロトン伝導は、膜厚が薄いほど比伝導度が低くなると共に伝導の活性化エネルギーが高くなることを見いだした。
2. ガス拡散電極内部においてガスの供給とイオンの供給を両立させるため電解質含有量に最適値があることを実証した。
3. 膜・電極接合体（MEA）の劣化過程を調べた結果、カソード触媒から溶出し電解質膜内に到達した白金種が、アノードからの拡散により供給される溶存水素により還元され、電解質膜内で微粒子として析出することを明らかにした。
4. カソード触媒劣化を模擬したモデル実験により、保持電位だけでなく、酸素雰囲気、白金触媒、保持電位の変化も劣化をもたらす要因であることを明らかにした。
5. 電流分布・電位分布等を測定する分割セル技術を開発し、これを用いて、カソード劣化メカニズムのひとつと考えられていた「逆電流メカニズム」を実証した。

以上、本論文はPEFCのMEAおよびその各構成要素をモデル化した実験を行なうことにより、PEFCの性能向上および劣化メカニズムの解明について学術的および実用的な基礎的知見を与えるものである。その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年2月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。